

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02603

研究課題名(和文) 全固体電池における固固界面イオニクス：構造物性相関の解明

研究課題名(英文) Ionics at Solid-Solid Interfaces in All-Solid-State Batteries

研究代表者

白木 将 (SHIRAKI, SUSUMU)

日本工業大学・基幹工学部・教授

研究者番号：80342799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：全固体電池は、車載用途や定置型蓄電池などの大型リチウム電池としての利用が期待されている。本研究では、全真空プロセス薄膜型全固体電池作製・in-situ評価装置を開発し、正極、負極、固体電解質などの電池材料のエピタキシャル薄膜を作製を行った。また、5V級正極材料ニッケルマンガン酸リチウムと固体電解質リン酸リチウム、負極リチウムを用いて薄膜型全固体電池を作製し、電極/電解質界面の抵抗評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の成果により、電池材料の薄膜とそれらを積層した薄膜型全固体電池の作製に関する知見、ノウハウを得ることができました。また、薄膜技術や真空技術などの、これまでに電池研究で利用されていなかった技術や手法、アプローチが、電池の基礎研究に極めて有効であることも分かりました。これらの取り組みが広まり、大きな技術革新につながることを期待されます。

研究成果の概要(英文)：All-solid-state batteries are expected to be used as large lithium batteries for automotive applications and stationary storage batteries. In this study, we developed an all-in-vacuum fabrication and in-situ evaluation system for thin-film all-solid-state batteries, and fabricated epitaxial thin films of battery materials such as cathode, anode, and solid electrolyte. Thin-film all-solid-state batteries were also fabricated using 5V-class cathode material (lithium nickel manganate), solid electrolyte (lithium phosphate), and anode lithium, and the resistance of the electrode/electrolyte interface was evaluated.

研究分野：表面・界面科学

キーワード：全固体電池 界面 薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気自動車の車載用途や定置型蓄電池として、大型リチウム電池の利用が期待されている。しかしながら、現在実用化されているリチウム電池は、可燃性の有機電解液を使用しているため、発火の危険性を秘めており、安全性の点から大型化に問題がある。そこで注目を集めているのが全固体電池である。全固体電池は、正極、負極、電解質の3つすべての部材が不燃性固体で構成されているため、高い安全性を有する。

極端に言えば、電池は、正極、負極、固体電解質の3つで構成されている。そして、全固体電池の既実用化されている液体電池の大きな違いは、(1)固体電解質を利用していること、(2) Li イオンが固体電解質と電極の“固体と固体の界面”を移動していることの2点である。すなわち、全固体電池の実用化への課題は、(1) Li イオン伝導性の高い固体電解質の開発、(2) 固体電解質と電極における低抵抗界面の形成の2点に集約され、その設計指針を明らかにすることが急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、正極、負極、固体電解質の薄膜を作製、さらにはそれら薄膜を積層して薄膜型全固体電池を作製すること、そして電解質/電極界面におけるイオン伝導性を定量的に評価することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、試料を一度も大気暴露しない全真空プロセスによる薄膜型全固体電池作製・in-situ 評価装置を利用し、正極、固体電解質、負極のエピタキシャル薄膜を積層して薄膜型の全固体電池を作製する。図1に開発した全真空プロセス薄膜型全固体電池作製・in-situ 評価装置を示す。本装置は、電動型の試料搬送室を中心に、パルスレーザー堆積法 (PLD)、スパッタリング法、真空蒸着法による薄膜作製チャンバー、マルチナノプローバーを備えた電気化学評価チャンバーおよびグローブボックスが取り囲むクラスター型の構成となっている。本装置の特徴は、グローブボックスを除くすべてのチャンバーが超高真空環境で接続されており、全固体電池の作製から評価まで一度も大気に触れずに行うことである。電解質と電極の界面形成時に不純物の混入がないため、理想的な“清浄界面”を形成し、定量的な評価が可能になる。PLDのレーザー光学系は、ビームエキスパンダ、電動アッテネータ、フォーカスレンズ、反射防止膜 (AR コーティング) 付き入射・出射ポートおよびレーザーパワーモニタから構成され、Nd:YAG 固体レーザーを使用し、第4高調波 (266 nm) と第5高調波 (213 nm) のパルスレーザーを切り替えて利用することができる。また、スパッタ装置にプラズマ発光分光システムを導入し、スパッタ成膜中に観測されるプラズマ発光を分光計測することにより、プラズマ中の原子種および化学状態を計測する。これにより、成膜中の状態をモニタリングし、効率的に薄膜合成を行うことができる。これら PLD、スパッタの他、真空蒸着装置を装備することにより、ほぼすべての電池材料の薄膜作製を可能にする。尚、グローブボックス内では、全固体電池の電気化学評価だけでなく、電解液を用いた液系電池を作製し評価・比較することが可能である。これにより、電解質を固体に変えることで電池としてどのようなアドバンテージがあるのかを実証する。その他、X線回折装置 XRD を導入し、作製した電池材料薄膜の構造解析を行った。

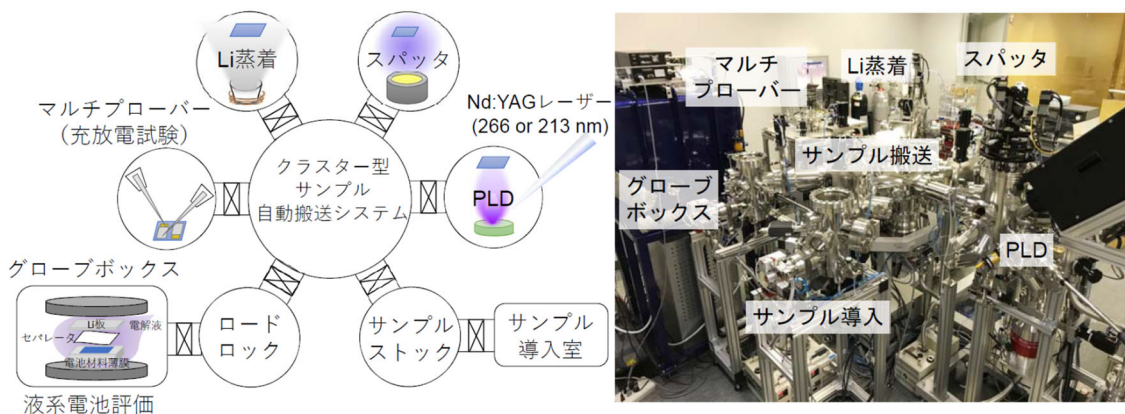


図1：薄膜型全固体電池作製・in-situ 評価装置の概略図 (左) と写真 (右)

4. 研究成果

(1) 電池材料の薄膜合成と評価

全固体電池の特徴の一つとして、高電圧が挙げられる。そこで、5V 級正極材料ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、以下 LNMO) の薄膜合成を行った。図2に、RF スパッタを用いて作製した LNMO 薄膜の XRD の結果を示す。比較的低温の 200°C の加熱処理により、LNMO のエピタキシャル薄膜を作

製できることが分かった。また、第4高調波(266 nm)および第5高調波(213 nm)のパルスレーザーを用いたPLDにより、LNMOのエピタキシャル薄膜作製を行った。その他、成膜条件の調整により、結晶配向の異なるエピタキシャル薄膜の作製にも成功した。

(2) 薄膜型全固体電池の作製と評価

LNMOのエピタキシャル薄膜を作製し、またそのLNMOエピタキシャル薄膜を用いた薄膜型全固体電池を作製・評価して、LNMO界面の面方位によって界面でのイオン伝導が変化することを見出した。具体的には、固体電解質 Li_3PO_4 (LPO)との界面において、LNMO(100)界面がLNMO(111)界面よりも低い界面抵抗を示すことが分かった(図2)。その他、LNMO/LPO界面の制御によりその界面抵抗を大幅に低減し、 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と $\text{Li}_{10}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の間の充放電反応をスムーズに進行させることにより、電池容量を2倍に増大できることを見出した。

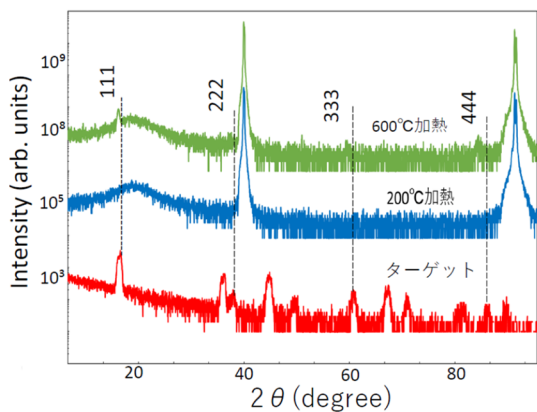


図2: スパッタ法を用いた作製したLNMOエピタキシャル薄膜のXRDの結果

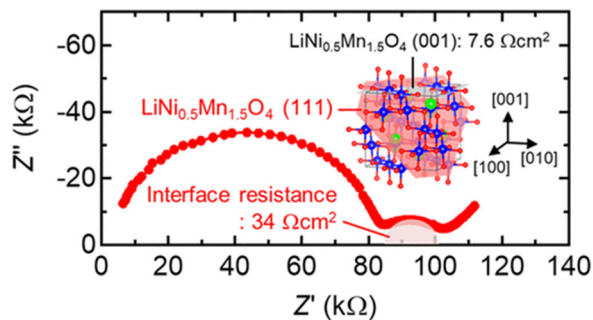


図3: LNMO(111)界面を有する薄膜電池の交流インピーダンスの結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Kawasoko, T. Shirasawa, K. Nishio, R. Shimizu, S. Shiraki, T. Hitosugi	4. 巻 13
2. 論文標題 Clean Solid-Electrolyte/Electrode Interfaces Double the Capacity of Solid-State Lithium Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 5861-5865
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.0c21586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 白木将、一杉太郎	4. 巻 7
2. 論文標題 全固体電池における電解質 / 電極界面の抵抗低減と高速充放電	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 車載テクノロジー	6. 最初と最後の頁 42-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Kawasoko, T. Shirasawa, S. Shiraki, T. Suzuki, S. Kobayashi, K. Nishio, R. Shimizu, T. Hitosugi	4. 巻 3
2. 論文標題 Low interface resistance in solid-state lithium batteries using spinel LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ epitaxial thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1358-1363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01766	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Ohsawa, N. Yamada, A. Kumatani, Y. Takagi, T. Suzuki, R. Shimizu, S. Shiraki, T. Nojima, T. Hitosugi	4. 巻 2
2. 論文標題 Origin of optical transparency in a transparent superconductor LiTi ₂ O ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 517-522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Takahashi, S. Ichinokura, R. Shimizu, S. Shiraki, T. Hitosugi, T. Hirahara	4. 巻 509
2. 論文標題 Metallic Band Structure of CaF ₂ Thin Films Grown on Silicon(111): Possible formation of CaSi ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 144687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2019.144687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Ohsawa, R. Shimizu, K. Iwaya, S. Shiraki, T. Nojima, T. Hitosugi	4. 巻 115
2. 論文標題 Extraordinary quasi-two-dimensional magnetotransport properties of a LaAlO ₃ /SrTiO ₃ heterostructure tailored with a surface TiO ₂ atomic sheet	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 201601, 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5120045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 白木将、一杉太郎	4. 巻 19
2. 論文標題 真空プロセスによる電極/固体電解質接合界面の作製と界面抵抗の低減	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 26-31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河底秀幸、白木将、一杉太郎	4. 巻 6
2. 論文標題 Li(Ni _{0.5} Mn _{1.5})O ₄ 全固体薄膜電池における超高速充放電特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 車載テクノロジー	6. 最初と最後の頁 39-42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 白木将、白澤徹郎、一杉太郎	4. 巻 27
2. 論文標題 全固体電池の固固界面研究：界面の構造とイオン伝導性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Surface Analysis	6. 最初と最後の頁 156-160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1384/jsa.27.156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 河底秀幸、白澤徹郎、西尾和記、清水亮太、白木将、一杉太郎	4. 巻 27
2. 論文標題 全固体電池の界面不純物制御による容量倍増と電解質 / 正極界面におけるLi移動解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 42-47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件(うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 白木将
2. 発表標題 真空・薄膜技術を活用した全固体電池研究
3. 学会等名 R026先端計測技術の将来設計委員会 第3回研究会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白木将、白澤徹郎、一杉太郎
2. 発表標題 全固体電池の固固界面研究：界面の構造とイオン伝導性
3. 学会等名 実用表面分析講演会、Symposium on Practical Surface Analysis 2020 (PSA-20) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白木将、一杉太郎
2. 発表標題 理想的なモデル薄膜電極を活用した全固体電池の界面研究
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白木将、一杉太郎
2. 発表標題 薄膜を利用した全固体電池の電極/電解質界面研究
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Susumu Shiraki
2. 発表標題 Anisotropy and low interface resistance in all-solid-state lithium batteries using spinel $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ epitaxial thin films
3. 学会等名 The 4th International Symposium "Elucidation of Property of Next Generation Functional Materials of Surface/Interface (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Shiraki
2. 発表標題 Fabrication and in-situ characterization of well-defined solid electrolyte/electrode interfaces in thin-film lithium batteries
3. 学会等名 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (ALC'19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白木将
2. 発表標題 5V級正極材料薄膜の作製とその電気化学評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白木将
2. 発表標題 全固体電池技術の現状と展望
3. 学会等名 埼玉産業人クラブ・NITEC埼玉産学交流会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白木将
2. 発表標題 表面界面制御・分析技術を活用した全固体電池研究
3. 学会等名 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第176回研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Shiraki
2. 発表標題 Fabrication of All-Solid-State Thin-Film Lithium Batteries and their Electrochemical Properties
3. 学会等名 The 5th International Symposium "Elucidation of Next Generation Functional Materials Surface/Interface Properties"（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 副田海周、尾張真則、白木将
2. 発表標題 LiNi0.5Mn1.5O4エピタキシャル薄膜の低温合成
3. 学会等名 日本表面真空学会 学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 白木将、西尾和記、一杉太郎	4. 発行年 2020年
2. 出版社 情報技術協会	5. 総ページ数 490
3. 書名 全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術	

1. 著者名 白澤徹郎、白木将、一杉太郎	4. 発行年 2019年
2. 出版社 情報技術協会	5. 総ページ数 522
3. 書名 リチウムイオン電池および部材の分析、解析と評価技術 事例集	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>日本工業大学応用化学科固体電気化学研究室 http://enjoy1.bb-east.ne.jp/~shiraki/ 全固体電池の界面不純物制御により電池容量を 2 倍に https://www.nit.ac.jp/research-headlines/2 日本工業大学応用化学科固体電気化学研究室 http://enjoy1.bb-east.ne.jp/~shiraki/ 電気自動車向けのハイスペックな「全固体電池」を開発！ https://www.nit.ac.jp/jukensei/trainlabo/trainlabo3#no15</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------